

# Диэлектрические свойства кристаллов глицин фосфита в модели фазового перехода с учетом инвариантов высокого порядка

© Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 июня 2006 г.)

Исследованы диэлектрические аномалии в области сегнетоэлектрического фазового перехода в номинально чистых кристаллах глицин фосфита (GPI) и в кристаллах GPI с 2 mol.% примеси глицин фосфата (GP). Показано, что присутствие в кристалле GPI–GP внутренней макроскопической поляризации, обусловленной примесью, приводит к размытию диэлектрических аномалий как вдоль, так и перпендикулярно оси спонтанной поляризации. В кристаллах GPI и GPI–GP в сегнетоэлектрической фазе обнаружено необычное изменение обратной диэлектрической проницаемости в направлении  $Z$ , перпендикулярном оси спонтанной поляризации  $Y$ , которое описывается степенной зависимостью  $(T_c - T)^n$  при значении степени  $n$  больше единицы. Для описания экспериментальных данных предложена термодинамическая модель с двумя параметрами порядка  $\eta$  и  $P$ , имеющими различную физическую природу, но одинаковую симметрию (смещение ( $\eta$ ) и порядок–беспорядок ( $P$ )), учитывающую инварианты связи типа  $\eta P$  и  $\eta^3 P$ , а в случае кристаллов GPI–GP — также встроенную поляризацию. Получено хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими зависимостями. Определены коэффициенты билинейного и нелинейного взаимодействия между параметрами порядка. Показано, что фазовый переход в исследованных кристаллах близок к трикритической точке, а необычное температурное поведение диэлектрической проницаемости объясняется вкладом высоких инвариантов связи.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 04-02-17667, № 05-02-16012), грантом НШ-5169.2006.2 и программой ОФН РАН.

PACS: 77.22.-d, 77.80.-e

Кристаллы глицин фосфита (GPI)  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$  и глицин фосфата (GP)  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  представляют собой соединения аминокислоты глицин с фосфористой  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и фосфорной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  кислотой соответственно в соотношении 1 : 1. Симметрия этих кристаллов при комнатной температуре описывается моноклинной точечной группой  $C_{2h}$ . При  $T_c \cong 225$  К в GPI происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние, в котором направление спонтанной поляризации  $P_s$  ориентировано параллельно оси второго порядка [1]. В отличие от GPI кристаллы GP не обнаруживают фазовых переходов и присутствия пьезоэффекта в области температур 120–294 К [2] и обладают низкими значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon \sim (6-9)$  во всех кристаллографических направлениях.

В кристаллах глицин фосфита с небольшой концентрацией GP (GPI–GP) уже при комнатной температуре был обнаружен пирозлектрический отклик, доказывающий наличие в них макроскопической поляризации  $P_{\text{int}}$  [2]. Наличие в GPI–GP макроскопической поляризации, обусловленной примесью, подтверждается исследованиями диэлектрических, пьезоэлектрических [2] и акустических свойств кристаллов [3,4].

Анализ температурных изменений различных измеряемых физических параметров кристаллов GPI, проведенный в рамках модели собственного (или псевдособственного) сегнетоэлектрического фазового перехода дает

противоречивые результаты. Температурные зависимости двупреломления [5], скорости акустических волн [6] и спектры поляризованного рамановского рассеяния и инфракрасного отражения [7] в области сегнетоэлектрического перехода в кристаллах GPI хорошо описываются в случае фазового перехода, очень близкого к трикритической точке. В то же время соотношение наклонов обратной диэлектрической проницаемости вдоль оси спонтанной поляризации в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах свидетельствует о фазовом переходе второго рода, далеко от трикритической точки [8].

В настоящей работе приведены результаты исследования диэлектрических аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода в различных кристаллографических направлениях в номинально чистых кристаллах GPI и в кристаллах GPI–GP. Проводится теоретическое описание аномалий на основе термодинамической модели с двумя параметрами порядка  $\eta$  и  $P$ , имеющими различную физическую природу, но одинаковую симметрию ( $\eta$  — структурный параметр порядка (фононная мода) и  $P$  — поляризация (мода типа порядок–беспорядок)). Противоречия, возникающие при описании различных свойств кристаллов в модели с одним параметром порядка, в настоящей работе объясняются в модели с двумя параметрами порядка  $\eta$  и  $P$ , учитывающей связь между ними вида  $P\eta$  и  $P\eta^3$ .

## 1. Рост кристаллов и методика измерений

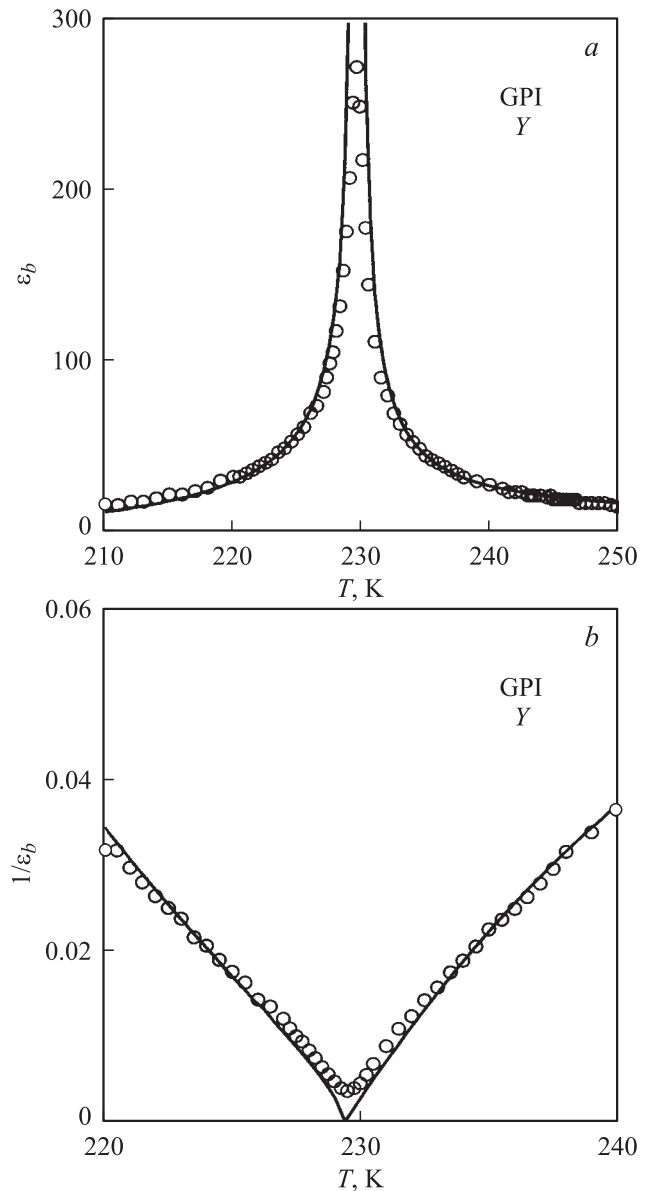
Монокристаллы GPI выращены из насыщенных водных растворов, содержащих глицин и неорганическую кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в соотношении 1:1. Монокристаллы глицин фосфита с примесью глицин фосфата (GPI–GP) выращивались из насыщенных водных растворов, также содержащих глицин и неорганические кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) в соотношении 1:1, при этом соотношение кислот  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в водном растворе составляло 75:25. Кристаллы выращивались методом медленного охлаждения от 25 до 8°C со скоростью 1°C в сутки. Определение химического состава кристаллов проводилось по результатам химического анализа раствора кристаллов GPI–GP в воде. Определение концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в растворе производилось весовым методом при осаждении осадка в виде двойного фосфата магния аммония. Анализ показал, что мольная концентрация глицин фосфата в кристаллах GPI–GP составляет примерно 2%.

Диэлектрические измерения вдоль кристаллографических осей  $Y \parallel b$  и  $Z \parallel c^*$  производились в образцах GPI и GPI с 2 mol% GP. Толщина образцов как вдоль оси  $Y$ , так и вдоль оси  $Z$  составляла от 2 до 3.5 mm. При измерении вдоль оси  $Z$  использовались кристаллы с натуральными гранями. Диэлектрическая проницаемость и  $\text{tg } \delta$  измерялись на частотах 100 Hz и 1 kHz с помощью измерителя иммитанса E7–15 и на частоте 1 MHz с помощью измерителя  $L, C, R$  E7-12, а в диапазоне частот 100 Hz–100 kHz использовался также LCR-meter МИТ9216А.

## 2. Экспериментальные результаты

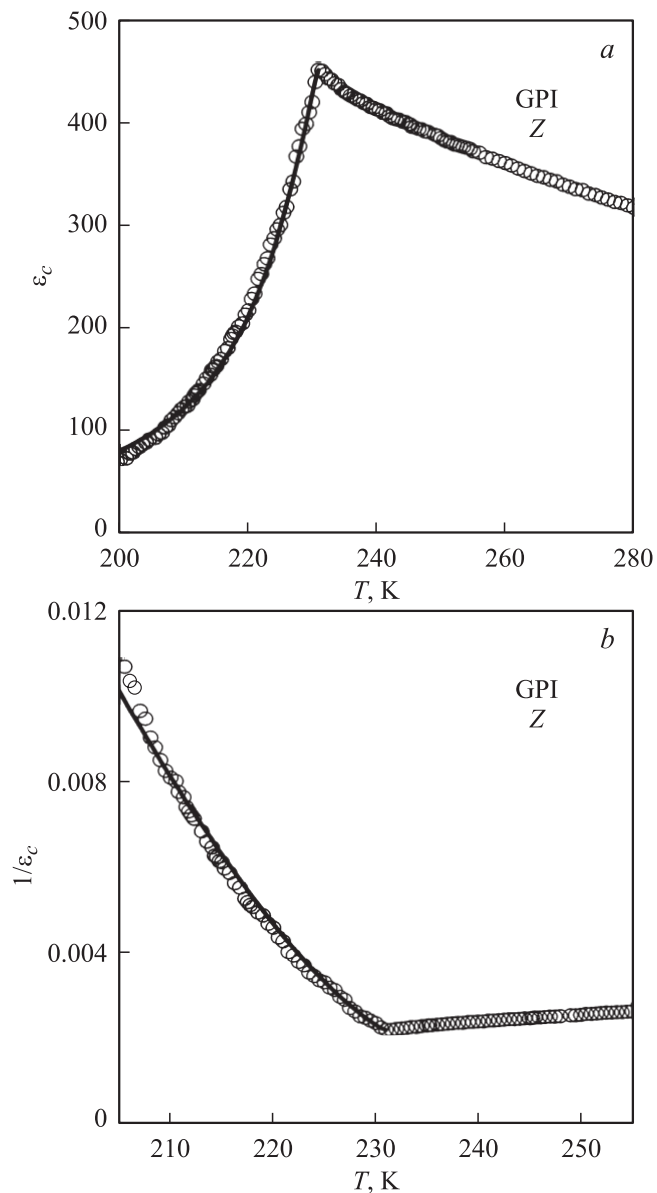
На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b$  и обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon_b$ , измеренные на частоте 1 kHz вдоль оси спонтанной поляризации  $Y$  в номинально чистых кристаллах GPI. (Отметим, что в диапазоне частот 1 kHz–1 MHz наблюдалась лишь незначительная дисперсия диэлектрической проницаемости). Видно, что наклон температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазе примерно одинаков. Величина константы Кюри–Вейсса в параэлектрической фазе составляет  $C_+ \cong 200$  K, а фоновая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty \cong 7$ .

На рис. 2 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$  и обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon_c$  на частоте 1 kHz вдоль кристаллографической оси  $Z$ , перпендикулярной оси спонтанной поляризации  $Y$ , в номинально чистом кристалле GPI. При комнатной температуре значения диэлектрической проницаемости вдоль оси  $Z$  ( $\epsilon_c \cong 300$ )



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b$  (a) и обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon_b$  (b) вдоль оси спонтанной поляризации  $Y$  в номинально чистом кристалле GPI. Сплошные кривые рассчитывались с помощью выражений (4).

существенно превышают значения диэлектрической проницаемости вдоль оси спонтанной поляризации  $Y$ . В параэлектрической фазе диэлектрическая проницаемость вдоль оси  $Z$  слабо меняется с понижением температуры. Ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_c$  резко уменьшается. Как видно из рис. 2, обратная диэлектрическая проницаемость вдоль оси  $Z$  в сегнетоэлектрической фазе меняется нелинейно в зависимости от  $(T_c - T)$  со степенью больше единицы. В этом кристаллографическом направлении в диапазоне частот 100 Hz–1 MHz дисперсия диэлектрической проницаемости не наблюда-

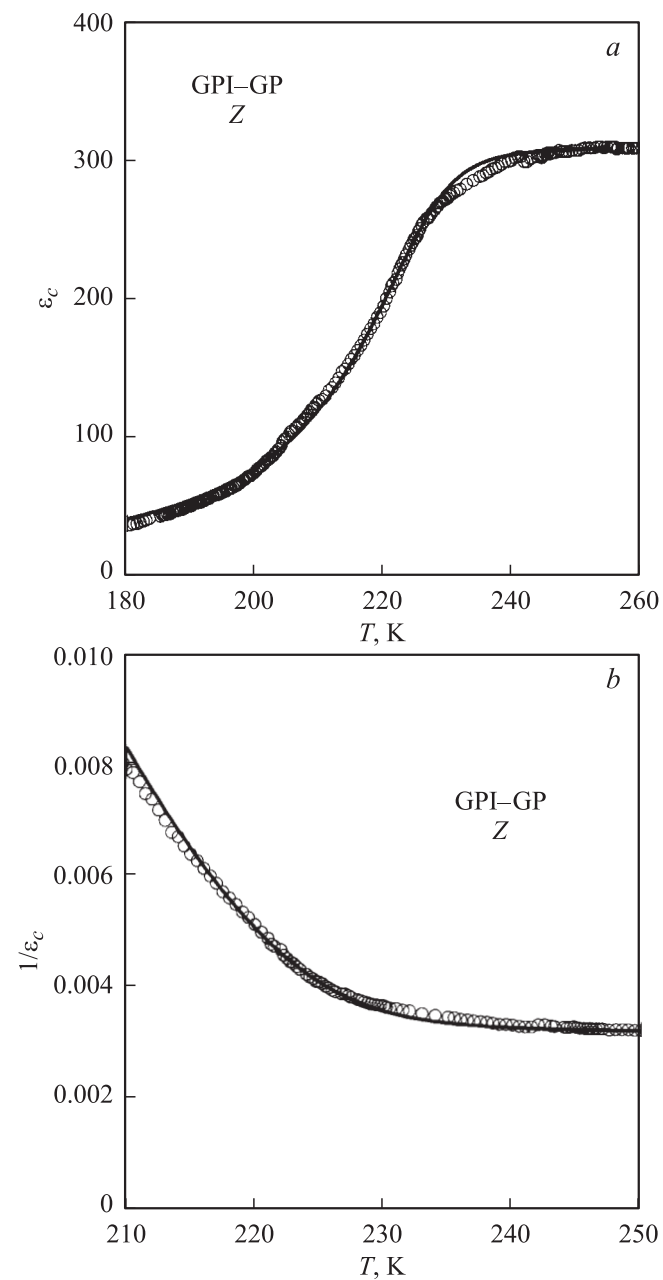


**Рис. 2.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$  (a) и обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon_c$  (b) вдоль кристаллографической оси Z, перпендикулярной оси спонтанной поляризации Y, в номинально чистом кристалле GPI. Сплошные кривые рассчитывались с помощью выражений (4).

лась, и тангенс диэлектрических потерь не превышал значения 0.001 во всем исследованном температурном интервале.

На рис. 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$  и обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon_c$  на частоте 1 kHz вдоль оси Z в кристаллах GPI с 2 mol.% примеси GP, измеренные после первого охлаждения кристалла ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Видно, что, как и в номинально чистых кристаллах GPI,  $\epsilon_c$  имеет в параэлектрической фазе большие значения

$\epsilon_c \approx 300$  и резкое нелинейное уменьшение диэлектрической проницаемости ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon_c$  в сегнетоэлектрической фазе характеризуется, так же, как и в номинально чистых кристаллах GPI, степенной зависимостью от  $(T_c - T)$  со степенью больше единицы. В отличие от кристаллов GPI в кристаллах GPI с примесью GP наблюдается размытие диэлектрической аномалии  $\epsilon_c$  в области фазового перехода.



**Рис. 3.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$  (a) и обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon_c$  (b) вдоль оси Z в кристалле GPI с 2 mol.% примеси GP. Сплошные кривые рассчитывались с помощью выражений (4).

### 3. Анализ экспериментальных результатов

Как показано в работе [2], введение GP в GPI приводит к появлению пирозлектрического тока вдоль оси второго порядка  $Y$  уже при комнатной температуре, что, очевидно, обусловлено наличием в кристалле макроскопической поляризации  $P_{\text{int}} \parallel Y$ , вызванной примесью GP. В [3,4] на основе исследования акустических аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода в номинально чистых кристаллах GPI и кристаллах GPI с примесью GP было сделано заключение о том, что причиной размытия акустических аномалий, наблюдающихся в кристаллах GPI с 2 mol.% примеси GP, также является наличие макроскопической поляризации  $P_{\text{int}}$ , понижающей симметрию кристалла в параэлектрической фазе до 2 ( $C_2$ ).

Количественное описание акустических аномалий при сегнетоэлектрическом фазовом переходе как в номинально чистых кристаллах GPI, так и в кристаллах GPI с примесью GP было проведено в [6] и [3,4] в рамках модели сегнетоэлектрического фазового перехода с двумя билинейно связанными параметрами порядка. В случае кристаллов GPI–GP было учтено существование в кристалле макроскопической поляризации  $P_{\text{int}} \parallel Y$ . Было показано, что хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими зависимостями как в номинально чистых кристаллах GPI, так и в кристаллах GPI с примесью GP, наблюдается в случае сегнетоэлектрического фазового перехода, близкого к трикритической точке. Однако температурные зависимости диэлектрической проницаемости как вдоль оси  $Y$ , так и вдоль оси  $Z$ , показанные на рис. 1–3, не соответствуют ни фазовому переходу второго рода, ни трикритической точке в модели собственного сегнетоэлектрического фазового перехода.

Такое специфическое поведение диэлектрической проницаемости может быть обусловлено более высокой, чем билинейная ( $\eta P$ ), связью параметра порядка  $\eta$  и поляризации  $P$ , а именно ( $P\eta^3$ ). При учете такой связи температурная зависимость диэлектрической проницаемости изменяется, в то время как характер температурных изменений параметра порядка  $\eta$  может не меняться. Поэтому учет нелинейной связи не приведет к изменению акустических аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

Если имеется два параметра порядка  $\eta$  и  $P$ , обладающих одинаковой симметрией, то термодинамический потенциал может содержать инварианты типа  $\eta^m P^n$ , где  $m, n$  — натуральные числа и сумма  $m + n$  является четным числом (при четных  $m$  и  $n$  параметры  $\eta$  и  $P$  могут иметь и различную симметрию). Значению  $m = n = 1$  ( $m + n = 2$ ) соответствует билинейный инвариант  $\eta P$ , рассмотренный Леванюком и Струковым [9]. Термин „псевдособственный сегнетоэлектрик“ был введен для описания фазовых переходов такого типа на примере кристаллов KDP. При отсутствии каких-либо экспери-

ментальных ограничений (зажатый кристалл или зажатая поляризация) выбор первичного параметра порядка (либо  $\eta$ , либо  $P$ ) является произвольным.

Значения  $m = n = 2$  ( $m + n = 4$ ) дают в термодинамическом потенциале биквадратичный инвариант. Этот случай рассматривался в большом числе работ [10–15]. В настоящей работе будем учитывать другие смешанные инварианты высокого порядка типа  $\eta^3 P$  ( $m + n = 4$ ).

Для описания температурных зависимостей диэлектрической проницаемости вдоль оси  $Y$  и  $Z$  в кристаллах GPI и GPI с примесью GP воспользуемся следующим термодинамическим потенциалом:

$$F = \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma \eta^6 + h \eta (P_y + P_{\text{int}}) + \frac{1}{2\chi_{0y}} P_y^2 + \frac{1}{3} d \left( \frac{1}{\chi_{0y}} P_y - E_y \right) \eta^3 + \frac{1}{2\chi_{0z}} P_z^2 + \frac{1}{2} d_1 P_y^2 P_z^2 - P_y E_y - P_z E_z, \quad (1)$$

где  $\alpha = \lambda(T - T_c)$ ,  $\eta$  — параметр порядка, преобразующийся по такому же неприводимому представлению, что и спонтанная поляризация  $P_y$ ;  $P_z$  — поляризация, наведенная полем  $E_z \parallel Z$ , приложенным перпендикулярно оси спонтанной поляризации  $Y$ ;  $d_1$  — коэффициент связи, определяющий биквадратную связь спонтанной поляризации  $P_y$  и наведенной поляризации  $P_z$ ;  $\chi_{0y}$  и  $\chi_{0z}$  — фоновые диэлектрические восприимчивости вдоль оси  $Y$  и  $Z$  соответственно;  $E_y$  и  $E_z$  — макроскопическое электрическое поле вдоль оси  $Y$  и  $Z$  соответственно. Необходимость учета билинейного инварианта в термодинамическом потенциале обусловлено тем, что параметры порядка  $\eta$  и  $P$  в рассматриваемой модели имеют различную физическую природу ( $\eta$  характеризует оптическую фононную моду,  $P$  — моду типа порядок–беспорядок). В потенциале (1) учтено поле, исключающее дополнительный вклад в диэлектрическую проницаемость фоновой поляризации за счет инварианта  $P_y \eta^3$  при приложении внешнего смещающего поля  $E_y$ . Кроме того, для кристаллов GPI–GP в потенциале (1) учитывается  $P_{\text{int}}$  — макроскопическая поляризация вдоль оси  $Y$ , обусловленная введением примеси GP в GPI (в номинально чистых кристаллах GPI  $P_{\text{int}} = 0$ ).

Потенциал (1) может быть приведен к безразмерному виду как в случае  $\beta < 0$ , так и в случае  $\beta > 0$ . В случае  $\beta > 0$  термодинамический потенциал (1) в безразмерных единицах принимает вид

$$f = \frac{1}{2} t^* q^2 + \frac{1}{2} q^4 + \frac{1}{6} q^6 + R^2 (p_y + p_{\text{int}}) q + \frac{1}{2} R^2 p_y^2 + \frac{1}{3} \varphi R (p_y - e_y) q^3 + \frac{1}{2} R^2 p_z^2 + \frac{1}{2} R^4 \varphi_1 p_y^2 p_z^2 - R^2 p_y e_y - R^2 p_z e_z, \quad (2)$$

где  $t^* = (T - T_c)/\Delta T$  — приведенная температура,  $\Delta T = \beta^2/4\lambda\gamma$  определяет близость фазового перехода к

трикритической точке без учета инварианта  $P\eta^3$  в потенциале (1),  $\varphi_1 = d_1\beta^3\chi_{0y}\chi_{0z}/8\gamma$ ,  $f = F(8\gamma^2/\beta^2)$ ,  $q^2 = \eta^2(2\gamma/\beta)$ ,  $p_y^2 = P_y^2(2\gamma/\beta\chi_{0y}^2h^2)$ ,  $e_y = E_y(2\gamma)^{0.5}/(\beta^{0.5}h)$ ,  $p_z^2 = P_z^2(2\gamma/(\beta\chi_{0y}\chi_{0z}h^2))$ ,  $e_z = E_z(2\gamma)^{0.5}(\chi_{0z}/\chi_{0y})/(\beta^{0.5}h)$ .

Из (2) следует, что при  $E_z = 0$  ( $P_z = 0$ ), т.е. в отсутствие смещающего поля, перпендикулярного оси спонтанной поляризации  $Y$ , свойства потенциала (1) определяются двумя безразмерными, независимыми параметрами

$$R = (C_+/(\varepsilon_{\infty y} - 1)\Delta T)^{0.5} \text{ и } \varphi = d/(\gamma\chi_{0y})^{0.5}, \quad (3)$$

где  $C_+$  — константа Кюри–Вейсса в параэлектрической фазе,  $\varepsilon_{\infty y}$  — фоновая диэлектрическая проницаемость вдоль оси спонтанной поляризации  $Y$ . Параметр  $R > 0$  определяет силу билинейной связи параметра порядка с поляризацией, параметр  $\varphi$  определяет силу более высокого по параметру порядка инварианта связи (нелинейное взаимодействие).

Равновесные значения параметра порядка  $q$ ,  $p_y$  и  $p_z$  определяются из условий  $\partial f/\partial q = 0$ ,  $\partial f/\partial p_y = 0$ ,  $\partial f/\partial p_z = 0$

$$\begin{aligned} \partial f/\partial q &= t^*q + 2q^3 + q^5 + R^2(p_y + p_{\text{int}}) \\ &+ \varphi R(p_y - e_y)q^2 = 0, \end{aligned}$$

$$\partial f/\partial p_y = q + (1/3)(\varphi/R)q^3 + p_y + R^2\varphi_1 p_y p_z^2 - e_y = 0,$$

$$\partial f/\partial p_z = p_z + R^2\varphi_1 p_y^2 p_z - e_z = 0. \quad (4)$$

При отсутствии внешних полей и  $p_{\text{int}} = 0$  равновесные значения параметра порядка  $q$  и поляризации  $p_y$  в сегнетоэлектрической фазе ( $q \neq 0$ ,  $p_y \neq 0$ ) выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} q^2 &= (-1 + (2/3)\varphi R)/(1 - \varphi^2/3) \\ &\times \left[ 1 \pm \sqrt{1 - t(1 - \varphi^2/3)/(-1 + 2\varphi R/3)^2} \right], \\ p_y &= -q - (1/3)(\varphi/R)q^3, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $t = t^* - R^2$ . Знак перед корнем в выражении (5) выбирается из условия  $q^2 > 0$ . Как следует из (5), близость фазового перехода к трикритической точке (или температурный гистерезис в случае фазового перехода первого рода) в безразмерных единицах выражается следующим образом:

$$\Delta t = (1 - 2\varphi R/3)^2/(1 - \varphi^2/3). \quad (6)$$

В случае непрерывного фазового перехода параэлектрической ( $p_y = 0$ ,  $q = 0$ ) и сегнетоэлектрической ( $p_y \neq 0$ ,  $q \neq 0$ ) фазам соответствуют температурные интервалы  $t > 0$  и  $t < 0$ , а температура  $t = 0$  является температурой сегнетоэлектрического фазового перехода. В случае фазового перехода первого рода ( $p_y = 0$ ,  $q = 0$ ) и ( $p_y \neq 0$ ,  $q \neq 0$ ) фазам соответствуют температурные интервалы  $t > 0$  и  $t < \Delta t$ . В обоих случаях величина  $\Delta t$

должна быть положительной. Это условие накладывает ограничение на величину нелинейного параметра

$$-3 < \varphi < \sqrt{3}. \quad (7)$$

Поскольку фазовый переход в кристаллах GPI и GPI–GP близок к трикритической точке, диэлектрические свойства этих кристаллов, показанные на рис. 1–3, должны описываться при значениях безразмерных независимых параметров  $R$  и  $\varphi$  вблизи трикритической точки. Соотношение между параметрами  $R$  и  $\varphi$ , обуславливающее фазовый переход в трикритической точке, может быть получено из выражения (6) при условии  $\Delta t = 0$  в случае положительных значений нелинейного параметра ( $0 < \varphi < \sqrt{3}$ )

$$R = 3/2\varphi. \quad (8)$$

Для фазового перехода второго рода, близкого к трикритической точке, значения двух независимых параметров должны удовлетворять следующим неравенствам:  $0 < R < 3/2\varphi$  и  $0 < \varphi < \sqrt{3}$ .

Параметры  $R$ ,  $\varphi$  и  $\varphi_1$  для кристаллов GPI определялись из подгонки экспериментальных температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_b$  и  $\varepsilon_c$  вдоль оси  $Y$  и  $Z$  ( $e_y = 0$ ,  $e_z = 0$ ), показанных на рис. 1 и 2 соответственно и рассчитанных зависимостей диэлектрической проницаемости вдоль оси  $Y$  и  $Z$ , полученных из выражений (4) при  $p_{\text{int}} = 0$ . Отметим, что в параметр  $R$  кроме константы Кюри–Вейсса и фоновой диэлектрической проницаемости, значения которых известны, входит одна неизвестная величина  $\Delta T$ , определяющая близость фазового перехода к трикритической точке без учета инварианта  $P\eta^3$  в термодинамическом потенциале (1) и являющаяся размерным коэффициентом, переводящим температуру  $t$  в безразмерных единицах в температуру в размерных единицах  $T(K) = t \cdot \Delta T(K) + T_c^{\text{exp}}$  ( $T_c^{\text{exp}}$  — экспериментальное значение температуры фазового перехода).

Рассчитанные с использованием выражений (4) температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_b$  и  $\varepsilon_c$  и обратной диэлектрической проницаемости  $1/\varepsilon_b$  и  $1/\varepsilon_c$  в номинально чистом кристалле GPI в отсутствие смещающих полей и встроенной поляризации ( $p_{\text{int}} = 0$ ) показаны в виде сплошных кривых на рис. 1 и 2 соответственно. Видно хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими зависимостями при значениях параметров  $R = 0.8686$ ,  $\varphi = 1.726$ ,  $\varphi_1 = 0.01$  и при близости фазового перехода к трикритической точке  $\delta T = \Delta t \cdot \Delta T = 0.0015$  К.

Для кристаллов GPI–GP температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_c$  рассчитывались с использованием выражений (4) при учете встроенной поляризации  $p_{\text{int}} \neq 0$ . На рис. 3 видно хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных зависимостей (сплошные кривые) диэлектрической проницаемости примерно при тех же значениях параметров  $R = 0.869$ ,  $\varphi = 1.723$ ,  $\varphi_1 = 0.01$  и близости фазового перехода к

Соотношение константы Кюри–Вейсса и фоновой диэлектрической проницаемости  $C_+ / (\epsilon_{\infty} - 1)$ , значения независимых параметров  $R$ ,  $\varphi$ ,  $\varphi_1$  и близости фазового перехода к трикритической точке  $\delta T$  в кристаллах GPI и GPI–GP

	GPI	GPI–GP
$C_+ / (\epsilon_{\infty} - 1)$	28	20
$P_{\text{int}} (160 \text{ K})$	–	$P_{\text{int}} / P_s \approx 0.3$
$\delta T, \text{ K}$	0.0015	0.008
$R$	0.8686	0.869
$\varphi$	1.726	1.723
$\varphi_1$	0.01	0.01

Примечание. Для кристалла GPI–GP указана относительная величина внутренней поляризации, обусловленной примесью, при температуре 160 K.

трикритической точке  $\delta T = \Delta t \cdot \Delta T = 0.008 \text{ K}$ . Как и в номинально чистых кристаллах GPI, фазовый переход в кристаллах GPI–GP остается близким к трикритической точке. Учет поляризации  $p_{\text{int}} \parallel Y$ , обусловленной примесью GP в GPI, позволяет описать размытие диэлектрической аномалии вдоль оси  $Z$  в области фазового перехода.

В таблице представлены значения независимых параметров  $R$ ,  $\varphi$  и  $\varphi_1$ , а также значения  $\delta T$ , характеризующие близость фазового перехода к трикритической точке, полученные для номинально чистых кристаллов GPI и кристаллов GPI с примесью GP. Как видно из таблицы, значения независимых параметров слабо изменяются при введении примеси GP в кристалл GPI. Иными словами, примесь слабо влияет на параметры линейного и нелинейного взаимодействия, а также на близость фазового перехода к трикритической точке. Ее присутствие в акустических и диэлектрических измерениях проявляется в размытии аномалий в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

Зная параметры  $R$  и  $\varphi_1$ , можно рассчитать температурные зависимости параметра порядка  $q$  и поляризации  $p_y$ . На рис. 4 показаны эти зависимости в линейном (а) и двойном логарифмическом масштабе (b) для номинально чистых кристаллов GPI. Наклон температурной зависимости параметра порядка  $q$  (критический индекс) равен 0.25, что соответствует трикритической точке, а наклон температурной зависимости поляризации  $p_y \geq 0.5$ .

На рис. 5 представлены рассчитанные с использованием выражений (4) ( $p_{\text{int}} = 0$ ) температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b$  (а) вдоль оси спонтанной поляризации  $Y$  и  $\epsilon_c$  (b) вдоль оси  $Z$  в различных смещающих полях  $e_z$  ( $e_y = 0$ ) при значениях параметров  $R = 0.887$ ,  $\varphi = 1.68$ ,  $\varphi_1 = 0.38$  и при близости фазового перехода к трикритической точке  $\delta T = 0.1 \text{ K}$ . На вставке к рис. 5, b показаны экспериментальные точки, взятые из работы [16]. Видно, что рассчитанные зависимости весьма близки к экспериментальным, полученным для номинально чистого кристалла GPI в работах [8,16]. Для наилучшего описания зависимостей,

полученных в [8,16], необходимо брать несколько меньшую величину нелинейного параметра  $\varphi$ . При этом соотношение наклонов обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon_b$  в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах близко к 2 (рис. 5, a) и обратная диэлектрическая проницаемость  $1/\epsilon_c$  при отсутствии смещающих полей меняется линейно с температурой в сегнетоэлектрической фазе (рис. 5, b). О том, что фазовый переход близок к трикритической точке, свидетельствует лишь быстро уширяющиеся с увеличением смещающего поля минимумы  $1/\epsilon_c$ . Заметные различия в диэлектрическом поведении между кристаллами, исследованными в настоящей работе и в работе [16], проявляются в величине параметра  $\varphi_1$  ( $\varphi_1 = 0.01$  для наших кристаллов и 0.38 для образцов, исследованных в [16]), определяющего нелинейную биквадратную связь между  $p_y$  и  $p_z$ . Такое сильное различие не удивительно, поскольку величина

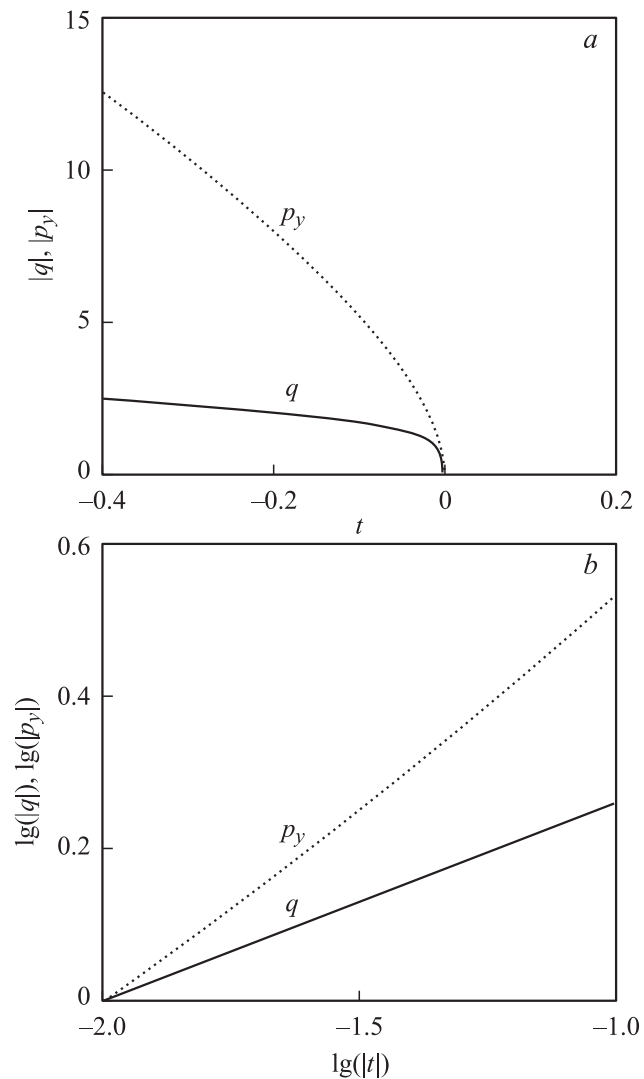
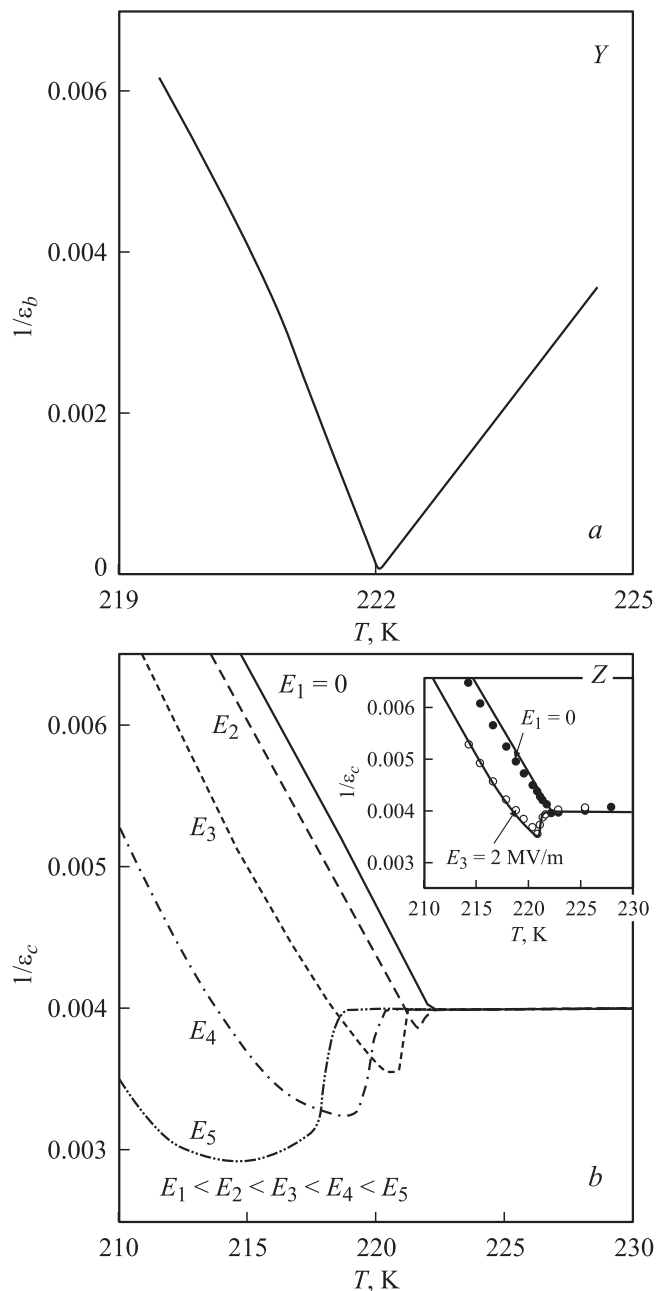


Рис. 4. Рассчитанные с использованием выражений (4) температурные зависимости параметра порядка  $q$  и поляризации  $p_y$  в линейном (а) и двойном логарифмическом масштабе (b) для номинально чистых кристаллов GPI, исследованных в настоящей работе.



**Рис. 5.** Рассчитанные с использованием выражений (4) ( $p_{\text{int}} = 0$ ) температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b$  вдоль оси спонтанной поляризации  $Y$  (a) и  $\epsilon_c$  вдоль оси  $Z$  в различных смещающих полях  $e_z$  ( $e_y = 0$ ) при значениях параметров  $R = 0.887$ ,  $\varphi = 1.68$ ,  $\varphi_1 = 0.38$  и при близости фазового перехода к трикритической точке  $\delta T = 0.1$  К (b). На вставке показаны экспериментальные точки из работы [16] и соответствующие рассчитанные кривые.

константы Кюри–Вейсса, температура перехода, а также другие коэффициенты термодинамического потенциала в кристаллах GPI, выращенных в различных условиях или по разным методикам, могут меняться в довольно широких пределах. Например, константа Кюри–Вейсса меняется по разным данным от 200 до 1000 К [1,8].

Проведенные исследования показывают, что в кристаллах GPI проявляются нелинейные эффекты, обусловленные сложным механизмом сегнетоэлектрического фазового перехода. Акустические измерения отражают главным образом свойства параметра порядка  $\eta$ , в то время как диэлектрические свойства кристаллов корректируются вкладом инвариантов связи высокого порядка, который обусловлен нелинейным взаимодействием между фонной модой и модой типа порядок–беспорядок. Присутствие примеси GP в кристаллах GPI–GP практически не изменяет параметры билинейного и нелинейного взаимодействий, а проявляется главным образом в размытии аномалий при фазовом переходе, который остается близким к трикритической точке.

## Список литературы

- [1] S. Dacko, Z. Czaplá, J. Baran, M. Drozd. Phys. Lett. A **223**, 217 (1996).
- [2] В.В. Леманов, С.Г. Шульгин, В.К. Ярмаркин, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. ФТТ **46**, 1246 (2004).
- [3] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. ФТТ **47**, 176 (2005).
- [4] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. Изв. РАН. Сер. физ. **69**, 935 (2005).
- [5] V. Kosturek, J. Baran. Ferroelectrics Lett. **27** (1–2), 11 (2000).
- [6] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. ФТТ **43**, 1275 (2001).
- [7] J.A. Moreira, A. Almeida, L.G. Viera, J.L. Ribeiro, M.R. Chaves, M.L. Santos, A. Klöpperpieper. Phys. Rev. B **72**, 094 111 (2005).
- [8] R. Tchukvinskyi, Z. Czaplá, R. Sobestianskas, A. Brilingas, J. Grigas, J. Baran. Acta Phys. Polonica A **92**, 1191 (1997).
- [9] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). (B.A. Strukov, A.P. Levanyuk. Ferroelectrics Phenomena in Crystals. Springer-Verlag, Berlin (1998).)
- [10] Е.М. Лифшиц. ЖЭТФ **14**(9), 353 (1944).
- [11] А.П. Плетнюк, Д.Г. Санников. ЖЭТФ **55**, 256 (1968).
- [12] J. Holakovsky. Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 615 (1973).
- [13] Ю. Гуфман, Е.С. Ларин. ФТТ **22**, 463 (1980).
- [14] E.V. Balashova, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. B **48**, 9979 (1993).
- [15] Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2082 (1994).
- [16] I. Stasyuk, Z. Czaplá, S. Dacko, O. Velychko. Condens. Matter Phys. **6**, 483 (2003).